

seren Fall z. B. durch genügende Alkoholzugabe) schon im Voraus dafür Sorge tragen, dass man, wenn der Indicator durch den ersten rosa Schein einen Ueberschuss an Hydroxylionen anzeigt, über deren Herkunft nicht im Zweifel sein kann.

Chemisches Laboratorium des physiologischen Instituts der Universität Leipzig, den 19. Januar 1903.

81. F. Ullmann und A. Münzhuber: Ueber die Herstellung von Tetraphenylmethan.

(3. Mittheilung in der Triphenylmethan-Reihe.)

(Eingegangen am 14. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit zeigte der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Borsum¹⁾, dass Triphenylcarbinol unter gewissen Bedingungen bei der Reduction Hexaphenyläthan liefert. Triphenylcarbinol verhält sich also genau wie Benzhydrol²⁾, das unter denselben Umständen Tetraphenyläthan giebt.

Wir suchten nun nach weiteren Beziehungen zwischen den beiden Körperklassen und fanden bei der Durchsicht der diesbezüglichen Literatur ziemlich bedeutendes Material, das für die grosse Aehnlichkeit der Derivate des Benzylalkohols, des Benzhydrols und des Triphenylcarbinols in ihrem Verhalten spricht.

So zeigten Paterno und Fileti³⁾, dass sich Benzylalkohol und Phenol mittels Eisessig und Schwefelsäure zu *p*-Benzylphenol condensiren lassen. Aus Triphenylcarbinol stellten A. v. Baeyer und V. Villiger⁴⁾ auf dieselbe Weise Oxytetraphenylmethan her.

H. Weil⁵⁾ wies nach, dass Tetramethyldiaminobenzhydrol mit schwefliger Säure und Hydroxylamin reagirt, dass ferner aus der Malachitgrünbase⁶⁾ mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin leicht Condensationsproducte erhalten werden können. Die gleiche Reactionsfähigkeit fanden A. v. Baeyer und V. Villiger bei dem Triphenylcarbinol, der Muttersubstanz der Malachitgrünbase.

Des weiteren sei hier die Spaltbarkeit des Tetramethyldiaminobenzhydrols in Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin erwähnt;

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2878 [1902].

²⁾ Zagumenny, Ann. d. Chem. **184**, 176 [1877]. ³⁾ G. **5**, 382 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 301S [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte **27**, 795 [1894].

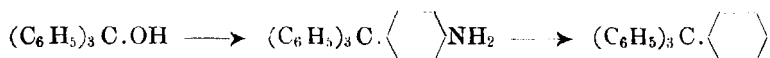
⁶⁾ Diese Berichte **28**, 211 [1895].

die Triphenylmethanfarbstoffe liefern hierbei bekanntlich die entsprechenden Benzophenone.

Mit aromatischen Aminen verläuft die Einwirkung auf die drei Körperklassen immer in zwei Phasen. Mit *p*-Aminobenzylalkohol z. B. und Anilin entsteht als erstes Einwirkungsproduct *p*-Aminobenzylanilin, das sich bei höherer Temperatur und besonders bei Gegenwart von salzsaurem Anilin, in *p*-Diaminodiphenylmethan umlagert.

Bei den Benzhydrolen finden wir ähnliche Regelmässigkeiten. Das einfachste Phenylaminodiphenylmethan ist zwar nicht bekannt, jedoch bilden sich Derivate desselben, wie R. Möhlau und M. Heinze¹⁾ nachgewiesen haben, bei der Condensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Anilin. Diese Leukoverbindung liefert bei der Oxydation Phenylauramin. Bei Anwesenheit von Säuren oder bei der Verwendung von sauren Condensationsmitteln entstehen direct Triphenylmethanderivate. Aus Benzhydrol, salzsaurem Anilin und Chlorzink hat O. Fischer²⁾ *p*-Aminotriphenylmethan dargestellt, und Tetramethyldiaminobenzhydrol giebt beim Behandeln mit aromatischen Basen in saurer Lösung die Leukoverbindungen der Triphenylmethanfarbstoffe.

Vollständig analog verhält sich das Triphenylcarbinol. Als erstes Einwirkungsproduct entsteht nach den Angaben von A. v. Baeyer und V. Villiger³⁾ Triphenylmethylanilin. Verwendet man aber, wie wir fanden, an Stelle von Anilin dessen Chlorhydrat, so bildet sich das salzsaure Salz einer neuen Base, des Aminotetraphenylmethans. Dieselbe hat ein gewisses Interesse, da man durch Eliminirung der Aminogruppe, in guter Ausbeute, das Tetraphenylmethan daraus erhalten kann.



Der auf diese Weise gewonnene Kohlenwasserstoff siedet ohne Zersetzung etwas niedriger als Schwefel und besitzt dieselben Eigenschaften wie die von Gomberg⁴⁾ aus Triphenylmethanazobenzol dargestellte Substanz. Nur den Schmelzpunkt fanden wir um 10^o (282^o) höher, was ja leicht erklärlich ist, da die Gomberg'sche Methode ausserordentlich geringe Ausbeuten liefert (4 pCt. der Theorie) und Gomberg seine ganze Untersuchung mit nur 0.5 g Kohlenwasserstoff ausführte.

¹⁾ Diese Berichte 35, 358 [1902]. Vergl. auch D. R.-P. No. 70908

²⁾ Ann. d. Chem. 206, 155 [1880].

³⁾ Diese Berichte 35, 3016 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 30, 2043 [1897].

Die Ueberführung von Triphenylcarbinol in Aminotetraphenylmethan und Tetraphenylmethan verläuft sehr gut. Da ferner das Triphenylcarbinol nach der schönen Grignard'schen Methode leicht in grossen Quantitäten sich darstellen lässt, so kann man jetzt auch das Tetraphenylmethan leicht in beliebigen Mengen gewinnen.

Da die kurze von Tissier und Grignard¹⁾ gemachte Mittheilung über die Herstellung von Triphenylcarbinol nicht allgemein zugänglich ist, so führen wir auch diese, von uns etwas modificirte Methode an, die gestattet, innerhalb einiger Stunden beträchtliche Mengen Triphenylcarbinol herzustellen.

Triphenylcarbinol.

In einem mit Rückflusskühler versehenen, geräumigen Rundkolben werden 7.2 g Magnesium mit 57.2 g frisch destillirtem Brombenzol (2.5 Mol.) und ungefähr 60—70 g wasserfreiem Aether²⁾ übergossen, ein Körnchen Jod hinzugefügt und schwach erwärmt. Sobald die braune Flüssigkeit sich entfärbt hat und in heftiges Sieden gerät, kühlt man den Ballon mit Eiswasser ab und regulirt die Reaction derart, dass die Flüssigkeit fortwährend stark kocht.

Nach 20 Minuten ist der grösste Teil des Magnesiums gelöst und durch weiteres halbstündiges Kochen ist der Rest des Magnesiums bis auf einige Flitter verschwunden. Man kühlt die braune, ätherische Lösung durch Einstellen in Eiswasser ab und lässt mittels eines Tropftrichters 20 g frisch destillirten Benzoësäuremethylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Aether, zutropfen. Unter starker Erwärmung scheidet sich die Magnesiumdoppelverbindung als weisses Pulver ab³⁾. Man erwärmt noch eine Stunde unter zeitweisem Umschütteln zum Sieden, zersetzt dann die Masse mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, treibt den Aether, unverbrauchtes Brombenzol, sowie geringe Mengen Biphenyl mittels Wasserdampf ab und filtrirt den körnigen, schwach gelb gefärbten Rückstand von Triphenylcarbinol ab. Ausbeute: 33 g (87 pCt. der Theorie). Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man leicht 27—28 g reines Product, das scharf bei 162^o schmilzt.

¹⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 132, 1182 [1901].

²⁾ Der wasserfreie Aether wurde aus dem gewöhnlichen Aether (spec. Gew. 0.722) gewonnen, durch Schütteln von 300 ccm Aether mit einem erkalteten Gemisch von 25 ccm englischer Schwefelsäure und 25 ccm Wasser und ein- bis zwei-stündiges Stehen über wenig Natriumdraht.

³⁾ Bei Verwendung von 22.1 g Benzoësäureäthylester scheidet sich keine Magnesiumdoppelverbindung aus. Die Ausbeute an Triphenylcarbinol ist aber die gleiche.

Amino-tetraphenylmethan, $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

5 g Triphenylcarbinol, 10 g salzsaures Anilin und 20 g Eisessig werden unter Rückfluss gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald violett, die Färbung nimmt aber bei längerem Erhitzen nicht an Intensität zu und rührt nur von Spuren eines Triphenylmethanfarbstoffes her. Nach 5—6 Stunden ist die Umsetzung beendigt, wobei beim Erkalten die ganze Masse zu einem dicken, schwach gefärbten Krystallbrei von salzsaurem Aminotetraphenylmethan erstarrt, der filtrirt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und getrocknet wird¹⁾. Ausbeute: 6.6 g. Handelt es sich um die Darstellung des freien Aminotetraphenylmethans, so giesst man die noch flüssige, essigsäure Lösung in ungefähr 100 ccm Wasser, fügt etwas Natriumacetat oder Natriumcarbonat hinzu und kocht auf, wobei das salzsaure Salz dissociert wird, die freie Base krystallinische Structur annimmt und sich dann ziemlich gut absaugen lässt. (Ausbeute: 6 g). Die so gewonnene Base ist schon ziemlich rein und schmilzt gegen 245°. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol erhält man dieselbe in fast farblosen Blättchen die bei 256° corr. schmelzen. Dieselben lösen sich sehr schwierig in siedendem Alkohol, werden aber von heissem Benzol, Toluol und Chloroform gut aufgenommen. Die Lösungen sind fast ungefärbt und zeigen keinerlei Fluorescenz. Auch Eisessig nimmt die Base sehr gut auf. Englische Schwefelsäure löst die Substanz weder in der Kälte, noch beim gelinden Erwärmen. Beim stärkeren Erhitzen tritt Lösung ein unter schwacher Gelbfärbung der Säure, jedoch hat das Aminotetraphenylmethan hierbei eine Veränderung erlitten (Sulfonirung?), denn beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Schwefelsäure klar.

0.1581 g Sbst.: 0.5183 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 6.5 ccm N (19°, 729 mm).

C₂₅H₂₁N. Ber. C 89.55, H 6.27, N 4.18.

Gef. » 89.43, » 6.29, » 4.19.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1915 g Sbst., 14.234 g Benzol, 0.1950 Gefrierpunktserniedrigung.

C₂₅H₂₁N. Ber. Mol.-Gew. 335. Gef. Mol.-Gew. 338.

Die Bildung des salzsauren Aminotetraphenylmethans ist bereits gelegentlich der Darstellung der Base beschrieben worden. Das dort erhaltene Product wurde aus siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Es bildet fast farblose Blättchen, die bei 271° schmelzen. Dieselben werden beim Kochen mit Wasser dissociert und sind darin unlöslich. Siedender Alkohol und warmer Eisessig nehmen dagegen das Salz gut auf.

¹⁾ Die Mutterlauge ist schwach violett gefärbt und entfärbt sich auf Zusatz von schwelliger Säure.

0.4040 g Sbst.: 0.1455 g AgCl.

$C_{25}H_{29}N$. Ber. Cl 9.54. Gef. Cl 8.95.

Tetraphenylmethan-azodimethylanilin,
 $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Die Diazotirung vorstehenden Salzes gelingt weder in wässriger, noch in schwefelsaurer Lösung, dagegen lässt sich das Chlorhydrat vorzüglich mittels Amylnitrit in essigsaurer Lösung nach der von Hantzsch und Jochem¹⁾ angegebenen Methode diazotiren.

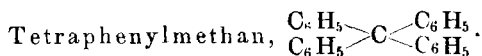
2 g salzsaures Aminotetraphenylmethan werden in 10—15 ccm Eisessig gelöst; man lässt die Flüssigkeit auf 30—35° abkühlen, wobei sich der grösste Theil des Salzes wieder ausscheidet und giebt 1.5 g Amylnitrit unter kräftigem Schütteln hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich schwach braun, und man kann auf 30—32° erwärmen, ohne dass eine Zersetzung der Diazoniumlösung eintritt. Nach einer bis ein und einhalb Stunden ist das Chlorhydrat völlig gelöst, und man fällt das Tetraphenylmethandiazoniumchlorid durch Zusatz von wenig Aether aus, saugt ab, wäscht es mit Aether bis zur neutralen Reaction aus und trocknet es im Vacuumexsiccator (2.1 g). Das Salz löst sich schwer in kaltem Wasser, gut in Alkohol und Eisessig auf.

Für die Herstellung des Azofarbstoffes wurden 0.6 g Diazoniumchlorid in 30—40 ccm Eisessig gelöst und mit 1.5 g Dimethylanilin (Ueberschuss) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv roth, und alsbald scheidet sich der Farbstoff als voluminöser, rother Niederschlag aus. Nach einiger Zeit verdünnt man mit soviel Eisessig, dass in der Siedehitze eine klare Lösung entsteht, und lässt erkalten. Hierbei krystallisirt das Azoderivat in schönen, rothen Krystallnadeln aus, die filtrirt, mit etwas Aether gewaschen und getrocknet werden. Dieselben schmelzen scharf bei 258° corr.

0.1524 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{33}H_{29}N_3$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.98.

Das Tetraphenylmethanazodimethylanilin löst sich leicht in Benzol mit gelber Farbe. In kaltem Alkohol ist es nicht löslich und wird auch beim Erwärmen nur schwierig mit orangegelber Farbe aufgenommen. Auf Zusatz von wenig Salzsäure färbt sich die Lösung intensiv blauroth, in dünner Schicht erscheint dieselbe blau. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Farbstoff wieder aus. Englische Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe.



Die Umwandlung von Tetraphenylmethandiazoniumsulfat mittels Aethylalkohol in Tetraphenylmethan gelingt nur glatt, wenn man das

¹⁾ Diese Berichte 34, 3337 [1901].

festes Diazoniumsulfat in Aethylalkohol einträgt. Erhitzt man dagegen die aus Aminotetraphenylmethan, Alkohol, Schwefelsäure und Amylnitrit erhaltene Diazoniumlösung mit überschüssigem Alkohol zum Sieden, so entsteht sehr wenig Tetraphenylmethan, sondern hauptsächlich ein in siedendem Alkohol leicht löslicher, bei 190° schmelzender Körper, der wahrscheinlich Triphenyl-*p*-phenetolmethan ist.

3.8 g Aminotetraphenylmethan werden mit 15 g Eisessig und 2 g Schwefelsäure übergossen, bis zur völligen Lösung erwärmt und nach dem Abkühlen auf 30° mit 3 g Amylnitrit versetzt. Die Diazotirung verläuft weniger rasch als bei dem entsprechenden Chlorhydrat und erst nach 2–3 Stunden ist alles Sulfat in Lösung gegangen. Das Diazoniumsulfat wird wie das entsprechende Chlorid mit Aether abgeschieden, gewaschen und getrocknet, Ausbeute 4.6 g = 95 pCt. der Theorie. Das so gewonnene Diazoniumsalz wird nun langsam und in kleinen Portionen in 200 ccm siedenden Aethylalkohol eingetragen. Unter heftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes, sandiges Pulver aus, während die Flüssigkeit stark nach Acetaldehyd riecht. Ist Alles hinzugefügt, so erwärmt man noch kurze Zeit zum Sieden, saugt rasch heiss ab (Leinwandfilter) und kocht den Rückstand nochmals mit wenig Alkohol aus. Ausbeute 2 g = 60 pCt der Theorie.

Das so erhaltene Tetraphenylmethan ist gelblich gefärbt, zeigt aber bereits den hohen Schmelzpunkt von 270° und ist ziemlich rein. Es gelang uns nicht, weder durch Krystallisation aus Benzol, noch durch Waschen der Benzollösung mit Schwefelsäure das Tetraphenylmethan völlig farblos zu erhalten. Auch das durch Krystallisation aus siedendem Eisessig (1 Theil Kohlenwasserstoff brauchte ungefähr 150 Theile Eisessig) in sehr schönen, langen Nadeln erhaltene Product war schwach gelblich gefärbt und gab bei der Analyse zu niedrige Zahlen (92.44 pCt. C und 6.26 pCt. H, anstatt 93.75 pCt. C und 6.25 pCt. H).

Endlich fanden wir, dass das Rohproduct sich vorzüglich durch Destillation reinigen lässt, und sofort ein völlig farbloses Destillat liefert, das bei der Analyse gute Zahlen gab.

0.1254 g Sbst.: 0.4299 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₂₅H₂₀. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.52, » 6.24.

Aus 3 g Rohproduct wurden 2.6 g reines Tetraphenylmethan gewonnen. Dasselbe schmilzt direct bei 282°, und der Schmelzpunkt ändert sich auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol nicht. Es siedet scharf 14° niedriger als Schwefel¹⁾, also bei 431° (760 mm

¹⁾ Der Siedepunkt des Schwefels wurde nach den Bestimmungen von P. Chappuis und Harken (Journ. de Physique [3] 10, 28) zu 445° angenommen.

Druck). Wir haben an unserem Thermometer bei 735 mm Druck für Tetraphenylmethan 429^o und für Schwefel 443^o beobachtet (berechnet für Schwefel 443^o).

Zu den von Gombert angegebenen sonstigen Eigenschaften haben wir wenig hinzuzufügen. In kaltem Eisessig ist das Tetraphenylmethan unlöslich, in siedendem, wie bereits erwähnt, ausserordentlich schwer löslich. Siedendes Benzol löst reichliche Mengen auf, die sich beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheiden. Ein vorzügliches Lösungsmittel ist Aethylenbromid, worin es in der Siedehitze sehr gut löslich ist. Man erhält es daraus beim Erkalten in sehr schönen, grossen, farblosen, glänzenden, langen Nadeln. Englische Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff nicht. Bemerkenswerth ist noch, dass das Tetraphenylmethan leicht in schönen, dünnen, irisirenden Krystallnadeln sublimirt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, December 1902. Universitätslaboratorium.

82. G. Koller: Ueber Substitutionsproducte diacylirter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten. I.

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Ueber diacylirte Diamine der Benzolreihe, welche verschiedene Säurereste enthalten, liegen bisher nur wenige Angaben vor, obwohl diese Verbindungen und besonders deren Substitutionsproducte nach verschiedenen Richtungen Interesse bieten. Es ist daher eine grössere Untersuchung über dieses Gebiet in Angriff genommen worden; die bisher erhaltenen Resultate sollen im Folgenden kurz mitgetheilt werden.

Als Ausgangsproducte wurden für die ersten Versuche *p*-Phenyldiamin einerseits und Oxalsäure und Essigsäure als Acylreste andererseits gewählt. Die zu erwartende Acetylamidophenylloxaminsäure ist für die *m*-Reihe bereits von Schiff und Ostrogovich (Ann. d. Chem. 293, 386) beschrieben worden. Um zur *p*-Acetylamidophenylloxaminsäure respective deren Ester zu gelangen, boten sich zwei Wege. Es wurde zuerst *p*-Phenyldiamin in die bereits von P. Griess (diese Berichte 18, 2409 [1885]) erwähnte, aber nicht näher beschriebene *p*-Amidophenylloxaminsäure übergeführt und diese nach der von Pinnow (diese Berichte 33, 417 [1900]) angegebenen und von den Höchster Farbwerken (D. R.-P. No. 129000) auf eine grosse Reihe complicirterer Amidoderivate ausgedehnten Methode der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger, Natriumacetat- resp. Soda-haltiger